

Atomic Structures and Electronic Properties of Clusters and Cluster Assembled Materials(クラスターおよびクラスター集合体の原子構造と電子物性)

著者	川村 博昭
号	3224
発行年	2003
URL	http://hdl.handle.net/10097/8496

氏 名	かわむら ひろあき
授 与 学 位	川村 博昭
学位授与年月日	博士(工学)
学位授与の根拠法規	平成16年3月25日
研究科, 専攻の名称	学位規則第4条第1項
学 位 論 文 題 目	東北大学大学院工学研究科(博士課程)材料物性学専攻
	Atomic Structures and Electronic Properties of Clusters
	and Cluster Assembled Materials
	(クラスターおよびクラスター集合体の原子構造と電子物性)
指 導 教 官	東北大学教授 川添 良幸
論 文 審 査 委 員	主査 東北大学教授 川添 良幸 東北大学教授 松原 英一郎
	東北大学教授 粕谷 厚生 東北大学教授 須藤 建

論 文 内 容 要 旨

In this study, detailed first principles calculations have been carried out to understand structures and properties of metal and semiconductor clusters as well as cluster assembled materials such as nanowires and nanowire superlattices.

In chapter 1, the present nanotechnology is discussed with some examples such as carbon nanotubes (CNTs). Even CNTs which are the most widely studied nanomaterial have many problems to use as a nanodevice or nanomaterial. Though present technology could mass produce CNTs, to apply them to nanodevices, techniques to release a CNT from bundles and arrange it where it is demanded are indispensable. Thus it is expected that those mass produced CNTs will be supplied at lower price and encourage the study on their wider applications. On the other hand clusters have interesting properties as well as CNTs. Although treating clusters have also many difficulties to develop nanomaterials, there is no doubt that clusters would play an important role. In the study of clusters collaboration of experiments and theoretical calculations is more and more important. Interesting properties of aluminum clusters for hydrogen adsorption are found in experiments and their details such as structures, binding energies and stability are studied by theoretical calculations. On the other hand cage structure and high stability of metal encapsulated silicon clusters has been

proposed from theoretical work and their existence is confirmed by experiments following that proposal. Such a prediction from a theoretical work is not abundant in nanomaterials because there is a gap between the area where calculation can be applied and experiments can treat. However considering recent significant development of computers, those predictions would increase.

In chapter 2 theoretical background to perform *ab-initio* calculations is discussed. Density functional theory with local-density approximation is now standard approach because it enables one to treat many electrons efficiently. However note that this approach is constructed for total energy in ground states and does not mention excited states at all so that no meaning should be associated with the Kohn-Sham orbital energies, calculated HOMO-LUMO (highest occupied molecular orbital - lowest unoccupied molecular orbital) gaps or band gaps, though it is empirically known that they are helpful to guess true eigenenergies and gaps. Pseudopotentials are also important approach to perform calculations efficiently and without pseudopotentials calculations on heavy atoms could be very time consuming. In this study ultrasoft pseudopotentials are widely used and offer reliable results.

In chapter 3 the numerical results of the lowest energy isomers of pure aluminum clusters and their interaction with hydrogen are presented. These results on hydrogenated aluminum clusters and the bonding nature of one or two hydrogen atoms with aluminum clusters compare well with the available experimental results. Further studies on higher concentration of hydrogen on aluminum clusters has led to the findings of novel ring (cyclic) clusters and linear aluminum hydrides (alanes) that are energetically more favorable than 3-D clusters. These ring clusters achieve excellent hydrogen absorbing ratio of 10 wt%H. On the other hand considering their high stability, it is difficult to release hydrogen from clusters. This is, however, only one of the possible applications of these materials and this study indicates that the finding of

the ring structures similar to boron hydrides has shown the variety of possibilities of bonding at the nano-scale and it is expected that this would further lead to new derivative molecules and experimental studies would soon be carried out to confirm these new molecules.

In chapter 4, TM@Si_n clusters have been studied for various TM atoms and their growth behavior has been understood. Metal doped silicon clusters are new materials and have attractive properties. Thus many possibilities of applications are expected. In this chapter calculations have been carried out for clusters with $n = 8-16$ atoms. A transition has been found from basket structures to cage structures with an increase in the number of silicon atoms keeping the metal atom only one. This transition is confirmed by experiments on H_2O adsorption which show weak interaction with magic clusters. These results are in excellent agreement with these experiments. Ionized clusters have also been studied. Because experiments treat ionized clusters and electron affinities (EAs) have been reported, such calculations are important as comparison with experiments could provide support for their structures. The calculated EAs agree with experimental values in the large size range. However, for small clusters the differences between the calculated and experimental EAs are larger than computational error. This is because in small size adding one electron changes significantly their structures and stability. Therefore, to find an ionized global minimum isomer is not easy as compared to the case of neutral clusters. In the section of "Interaction with H_2O molecule" the high stability of cage structures is proved.

In chapter 5 cluster assembled materials have been studied. The properties of homogeneous nanowires, the nature of the band gaps i.e. direct or indirect, and the changes in the properties with a change in their structure is interesting. Nanowire superlattices are interesting for nano-devices because of the possibilities of band gap engineering. In this chapter dependency of the nanowire superlattice properties on

some parameters such as components, periodicity and structures have been calculated. The calculated results show that by modifying structure, nanowire superlattices of GaAs/GaP could have direct band gaps with an arbitrary ratio of the components.

論文審査結果の要旨

ナノテクノロジーが現実性を持ち始め、材料研究においても、従来のバルクを基本とした研究対象が大幅に変わり、クラスターやその組合せに急激に移行しつつある。そこでは、従来のバルクでは全く考えられなかった高機能性新物質を実現することが可能であり、極めて魅力ある研究領域が形成されつつある。本論文は、理論的に各種クラスターを提案し、量子力学に基づく第一原理シミュレーション計算を適用して、それらの原子構造と電子状態を決定し、新物性の予測と実験との比較検討を行った結果をまとめたものである。具体的には、従来なされていた規模をはるかに超えた大規模シミュレーション計算を行うことにより、種々の新ナノスケール物質の構造と物性の詳細を明らかにしたもので、全編6章よりなる。

第1章は序論である。

第2章では、本論文で用いる研究手法である第一原理シミュレーション計算法について、その概要を述べている。特に、本研究で採用した擬ポテンシャルと、クラスターやその集合体に対する適用に於ける留意点に関する詳細を述べている。

第3章では、従来は極めて小さい系しか扱われていなかった水素化アルミニウムクラスターを、アルミニウム13量体まで拡張した。そこでは、予想に反してリング型クラスターが安定構造であり、アルミニウム1原子当り水素3原子を含む特異な分子構造を持つことが判明した。アルミニウムの質量が小さいことから10%の水素吸蔵という好ましい材料であるが、水素の結合が強過ぎて、その放出は困難であり、実用化のためには、今後、不安定化の研究をする必要がある。

第4章では、最近、極めて注目度が高い金属内包シリコンクラスターの安定構造に関する第一原理シミュレーション計算を行った。特に、本研究で採用している、振動解析によりソフトモードがないことを確認することによる最安定構造決定法は、通常行われている単なる全エネルギー計算による手法と比べて極めて信頼性が高いものである。また、水との反応性の詳細を検討し、 Ti@Si_n の水中での安定性を議論した。これは、医療応用が検討されている本クラスターの生体内での振る舞いを事前に予測するという野心的な試みである。

第5章では、クラスターを結合して構成するGaAsやGaPのナノスケール一次元構造体の安定構造と電子状態の詳細を研究した。クラスターを基礎物質とし、それらの集積によって新物質を構築する、という全く新しい機能性材料創製法である。実験的にもナノスケールで量子井戸を構築することが可能となり、本研究でも最近の実験結果との比較検討を行っている。

第6章は結論である。

以上要するに、本論文は、スーパーコンピュータを活用した超大規模第一原理シミュレーション計算により、アルミニウムクラスター、金属内包シリコンクラスター、及びナノワイヤー超格子の原子構造と電子状態を明らかにしたもので、材料物性学の発展に寄与するところが少なくない。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認める。